

PUBLICATION NUMBER : 2000012024  
PUBLICATION DATE : 14-01-00

APPLICATION DATE : 24-06-98  
APPLICATION NUMBER : 10177018

APPLICANT : KAO CORP;

INVENTOR : KAJIURA YOSHIO;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 4/04 H01M 4/80 H01M 10/40

TITLE : MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the manufacturing method of a positive electrode for a nonaqueous secondary battery with high active material density and high capacity.

SOLUTION: This manufacturing method comprises a process for manufacturing powder of lithium transition metal oxide by calcination, a process for grinding the powder so as to have an average particle size in the range of 0.1-30  $\mu\text{m}$ , then molding it into a specified shape, and a process for forming a porous sintered body made of the lithium transition metal oxide by baking.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)	
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	4/58	5 H 0 0 3
	4/02		4/02	C 5 H 0 1 4
	4/04		4/04	A 5 H 0 1 7
	4/80		4/80	C 5 H 0 2 9
	10/40		10/40	Z
審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平10-177018

(22) 出願日 平成10年6月24日 (1998.6.24)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 鈴木 淳

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社  
社研究所内

(72) 発明者 平林 忠

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会  
社研究所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用正極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活物質の密度を高くして、高容量を与える非水系二次電池用正極の製造方法を提供する。

【解決手段】 仮焼によりリチウム遷移金属酸化物からなる粉末を製造する工程と、上記粉末を粉砕して平均粒子径を0.1~30 $\mu$ mとした後、所定形状に成形する工程と、さらに焼成によりリチウム遷移金属酸化物からなる多孔質焼結体を得る工程とからなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 仮焼によりリチウム遷移金属酸化物からなる粉末を製造する工程と、上記粉末を粉砕して平均粒子径を0.1～30 $\mu\text{m}$ とした後、所定形状に成形する工程と、さらに焼成によりリチウム遷移金属酸化物からなる多孔質焼結体を得る工程とからなる非水系二次電池用正極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム遷移金属酸化物からなる多孔質焼結体を用いる高容量の非水系二次電池用正極の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】携帯電話やノートパソコン等の普及に伴って、高容量なリチウム二次電池が注目されているが、その中でも特に薄型で省スペースな角型電池の需要が高まっている。現在の角型電池では、電極面積を大きくすることにより電池反応の効率を上げる目的から、電極活物質とバインダ、導電材等を混合した塗料を帯状の金属箔上に塗布した正負両極が用いられ、これらがセパレータと共に巻回された後、押し潰されて電池缶に収納されている。

【0003】この電極中に占める活物質の割合は約40体積%、残りはバインダ、導電材、金属箔等20～30体積%及び空孔30～40体積%から構成されている。従って、バインダ、導電材、金属箔といった本来電極の容量に寄与しないものが、体積当たりの電池容量を制限するという問題が有る。また、上記の巻回した電極を角型の電池缶に収納すると、電池缶の隅角の部分には充填できず、無駄なスペースができるため、単位体積当たりの容量はさらに低下する。

【0004】そこで、単位体積当たりの容量を増大させる一つの手段として、電極を実質的に活物質からなる焼結体で構成する試みがなされている。電極を焼結体で構成すると、バインダを含まず、さらに導電材を不用又は少量に減らすことができるため、活物質の充填密度を高くすることができ、単位体積当たりの容量を増大させることができるとともに、電極の導電性の向上も期待できる。例えば、特開平5-299090号公報には石油ピッチあるいは炭素質材料の焼結体に銅箔を圧着した負極や、特開平8-180904号公報にはリチウム複合酸化物の焼結体からなる正極が開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、原料をそのまま成形し焼成しても、揮発分が多く、電解液が浸透可能な空孔を確保しながら焼結体の密度を高くすることはできなかった。

【0006】そこで、本発明は、活物質の密度を高くして、高容量を与える非水系二次電池用正極の製造方法を提供することを目的とした。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は仮焼し粒子径を制御した原料粉末を用いれば上記課題を解決できることを見出して完成されたものである。すなわち、本発明の非水系二次電池用正極の製造方法は、仮焼によりリチウム遷移金属酸化物からなる粉末を製造する工程と、上記粉末を粉砕して平均粒子径を0.1～30 $\mu\text{m}$ とした後、所定形状に成形する工程と、さらに焼成によりリチウム遷移金属酸化物からなる多孔質焼結体を得る工程とからなることを特徴とするものである。

【0008】原料となるリチウム化合物及び遷移金属化合物を大気雰囲気下で仮焼することにより、炭酸ガス等の揮発分をある程度除去することができ、さらに粉砕及び篩い分け等により所定の粒子径に制御した混合粉末を焼結することにより、焼結体の密度が高まるとともに、電解液が浸透可能な空孔が付与され、高い容量を与える非水系二次電池用正極が得られる。

【0009】また、上記仮焼後の混合粉末は、篩いにかける等により平均粒子径を0.1～30 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1～20 $\mu\text{m}$ とする。この範囲とすることにより、電解液が浸透可能な空孔を確保しながら、焼結体の密度を高くすることができる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いる正極材料は、リチウム遷移金属酸化物であれば、公知の何れの材料も用いることができるが、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、スピネル構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 及びMgをドーブした $\text{LiCoO}_2$ のいずれかを用いることが好ましい。原料となるリチウム及び遷移金属の化合物としては、それぞれの水酸化物、酸化物、硝酸塩及び炭酸塩が挙げられる。

【0011】また、本発明における仮焼温度は、500～1000℃、好ましくは700～900℃、仮焼時間は揮発成分が完全には除去されない時間、すなわち0.1～50時間、好ましくは1～10時間である。

【0012】仮焼後の粉末は、振動ミル等を用いて粉砕され、篩等により所定の粒子径に調製される。その平均粒子径は、0.1～30 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5～20 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは1～10 $\mu\text{m}$ である。

【0013】また、本発明における焼成温度は、700～1100℃、好ましくは800～1000℃、焼結時間は0.1～100時間、好ましくは1～50時間である。

【0014】また、本発明における正極の製造方法は、電解液を十分に浸透させるため、焼結体に空孔を賦与することが好ましい。空孔を賦与するには粉末を成形、熱処理するだけでも可能であるが、以下に述べる方法を用いても良い。すなわち、原料粉末にナイロン、アクリル、アセテート、ポリエステルなどの有機繊維（直径0.1～100 $\mu\text{m}$ ）又は直径0.1～100 $\mu\text{m}$ の

有機ポリマー粒子を混入し、本焼成して繊維を酸化、分解させ、イオンの通道を効果的に開けると、イオンの拡散が阻害されないため、イオンの濃度分極が生じにくくなり、大きな電流に対してより電圧降下を小さくできる。この際用いる有機繊維又は粒子は大気雰囲気下、高温で完全に酸化、分解するものが好ましい。そして、得られる正極の空孔率は15～60%であることが好ましい。

【0015】ここで言う空孔率は開気孔率であり、以下に述べるアルキメデス法により測定した。

アルキメデス法：もとのサンプル重量を $W_1$ 、水中で減圧又は煮沸し、気孔中の空気を追い出し、冷却し水中で測定した重量を $W_2$ 、水中から取り出し、表面だけ拭って水滴を取って測定した重量を $W_3$ とすると、

空孔率＝見かけ気孔率（開気孔率）  
$$= (W_3 - W_1) / (W_3 - W_2) \times 100$$
  
で求められる。

【0016】また、本発明の製造方法により得られる正極は、以下に述べる負極活物質や非水電解質を用いて非水系二次電池を構成することができる。負極活物質としては、リチウムイオン二次電池の負極活物質として公知の何れの材料も使用でき、例えば、天然黒鉛、コークスやガラス状炭素等の炭素材料、ケイ素、金属リチウム、及びアルミニウム等の金属リチウムと合金を形成可能な金属等を挙げることができる。

【0017】また、非水電解質は、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせで調製されるが、これら有機溶媒や電解質はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンメチルフォルメイト、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソフラン、4-メチル-1, 3-ジオキソフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1, 2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 4-ジオキサン、アニソール、ジグライム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。これらの溶媒を、2種以上併用することもできる。

【0018】電解質としては、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 等が挙げられ、これ

らを単独でも、2種以上を併用することもできる。

【0019】本発明に使用される高分子固体電解質は、上記の電解質から選ばれる電解質を以下に示す高分子に固溶させたものを用いることができる。例えば、ポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイドのようなポリエーテル鎖を有する高分子、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクタムのようなポリエステル鎖を有する高分子、ポリエチレンイミンのようなポリアミン鎖を有する高分子、ポリアルキレンスルフィドのようなポリスルフィド鎖を有する高分子が挙げられる。

【0020】また、本発明に使用される高分子固体電解質として、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル等の高分子に上記非水電解液を保持させ上記高分子を可塑化させたものを用いることもできる。

【0021】

【実施例】〈実施例1〉炭酸リチウム粉末と炭酸コバルト粉末をモル比で $\text{Li}/\text{Co}=1/1$ となるように混合し、大気雰囲気中で800℃、1時間仮焼する。次いでこれを粉碎し、平均粒子径2 $\mu\text{m}$ の粉末を得た。これを押し固めて成形し、大気雰囲気中で900℃、10時間焼成し、直径20mm、厚さ0.5mmの正極を得た。この焼結体の密度は3.3g/cm<sup>3</sup>、空孔率38%であった。

【0022】高純度化学（株）製の純度99.9%、平均粒子径5 $\mu\text{m}$ の結晶質ケイ素粉末を80重量部とピッチ系炭素（残炭率50%）20重量部とを振動ミルを用いて混合分散し、この混合粉末を押し固め、昇温100℃/時、1100℃で3時間、窒素雰囲気下で焼成した焼結体を負極とした。この焼結体は直径20mm、厚さ0.5mm、密度1.1g/cm<sup>3</sup>であった。

【0023】こうして得られた正極と負極の間にセパレータとしてポリエチレン多孔膜を挟み、電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に1mol/lの六フッ化リン酸リチウムを加えたものを用いて電池セルを構成した。120mAh/gの充電容量に対し、120mAh/gの放電容量が得られた。

【0024】〈実施例2〉仮焼後の粉碎粒径を10 $\mu\text{m}$ にした以外は、実施例1と同様にして正極焼結体を得た。この焼結体の密度は3.0g/cm<sup>3</sup>、空孔率は40%であった。負極は実施例1と同様にして得た。さらに電池セルも実施例1と同様にして構成した。120mAh/gの充電容量に対し、120mAh/gの放電容量が得られた。

【0025】〈比較例1〉仮焼後の粉碎粒径を40 $\mu\text{m}$ にした以外は、実施例1と同様にして正極焼結体を得た。この焼結体の密度は2.5g/cm<sup>3</sup>、空孔率は5

0%であった。この焼結体の強度は実施例1に比べ弱かった。負極は実施例1と同様にして得た。さらに電池セルも実施例1と同様にして構成した。120mAh/gの充電容量に対し、放電容量は10mAh/gであった。

【0026】〈比較例2〉仮焼後の粉碎粒径を0.05  $\mu\text{m}$ にした以外は、実施例1と同様にして正極焼結体を得た。この焼結体の密度は4.7 g/cm<sup>3</sup>、空孔率は5%であった。負極を実施例1と同様にして得、さらに

電池セルも実施例1と同様にして構成したが、実施例1と同じ電流密度では充電できなかった。

【0027】

【発明の効果】本発明の非水系二次電池用正極の製造方法によれば、原料となるリチウム化合物及び金属化合物を大気雰囲気下で仮焼し、粉碎等により所定の粒子径に制御した粉末を成形して焼結することにより、焼結体に電解液が浸透可能な空孔が賦与され、高い容量を与える非水系二次電池用正極が得られる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 梶浦 嘉夫  
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社  
社研究所内

Fターム(参考) 5H003 AA02 BA01 BA04 BA05 BC01  
BC04 BD02  
5H014 AA02 BB00 BB01 BB05 EE10  
HH00  
5H017 AA03 BB04 BB06 BB10 HH03  
5H029 AJ03 AK03 AL06 AL07 AL08  
AL11 AL12 AM01 AM02 AM03  
AM04 AM05 AM07 AM16 CJ01  
CJ02 CJ06 DJ13 DJ16 HJ05